Zur Kenntnis
der
Diazoverbindungen.

Inaugural-Dissertation
verfasst und der
Hohen philosophischen Fakultät
der
kgl. bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
am 14. Mai 1903
von

Richard Vock
aus Stuttgart.

AGAD. LANDBAT. BIBL.

Würzburg.
C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.
1903.

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch* vom April 1901 bis Januar 1903 im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Mit grosser Freude erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. **A. Hantzsch**

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in reichem Masse bezeugte Wohlwollen den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Diese Arbeit dient dem Zweck, einige Lücken in der Chemie der Diazoverbindungen auszufüllen; sie umfasst Versuche

I. über die Einwirkung von Alkoholen auf Diazoniumsalze,
II. über Diazoniumfluoride,
III. über die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Diazoverbindungen
IV. über die Einwirkung von Kaliumtrijodid auf p-Nitroantidiazotat.

I.

Über die Einwirkung von Alkoholen auf Diazoniumsalze.

Über die Einwirkung von Methyl- und Aethylalkohol ist abgesehen von früheren Versuchen, zuletzt von *Hantzsch*[1]) und *Jochem* berichtet worden. Danach führt die normale Umsetzung der Diazoniumsalze mit Alkoholen zur Bildung von Phenoläthern; dieselbe wird aber mit zunehmendem Molekulargewicht des reagierenden Alkohols und namentlich mit zunehmen-

[1]) Berl. Ber. 34, 3337.

der Zahl der in den Benzolrest eingeführten Halogenatome bezw. negativen Gruppen allmählich herabgemindert zu Gunsten der Bildung von Kohlenwasserstoffen. Die bisherigen Versuche bezogen sich jedoch nur auf Methyl- und Aethylalkohol.

Bei den folgenden Versuchen wurden auch höher molekulare Alkohole, nämlich primärer und sekundärer Propylalkohol, Isoamylalkohol, Benzylalkohol, Glycerin und Mannit auf ihr Verhalten gegen gewöhnliches Diazoniumchlorid und Tribrombenzoldiazoniumsulfat untersucht. Hienach bildet in vollständiger Übereinstimmung mit obigem Ausspruch gewöhnliches Diazoniumchlorid mit niedrig molekularen Alkoholen Phenoläther, mit höher molekularen Alkoholen Phenoläther neben Kohlenwasserstoffen, während das Tribromsalz stets unter Bildung von Kohlenwasserstoff (Tribrombenzol) reagiert.

Es entsteht also aus primärem Propylalkohol und Diazoniumchlorid nur Propylphenyläther, ebenso aus sekundärem Propylalkohol und Diazoniumchlorid nur Isopropylphenyläther. Der höher molekulare Isoamylalkohol wird aber durch Diazoniumchlorid nur teilweise in Isoamylphenyläther, teilweise in ein Kondensationsprodukt des Isovaleraldehyds verwandelt und der Benzylalkohol mit noch höherem Molekulargewicht gibt hierbei ganz überwiegend Benzaldehyd und sehr wenig Benzylphenyläther. Ein niedrig molekularer dreiwertiger Alkohol wirkt dafür wieder wie ein niedrig molekularer einwertiger; denn durch die Einwirkung von Glycerin auf Diazoniumchlorid bildet sich ausschliesslich Monophenylglycerinäther. Mannit und Diazoniumchlorid wirken bei Anwesenheit von

Chloroform als Verdünnungsmittel nicht auf einander ein; bei Gegenwart von Wasser reagiert nur letzteres mit dem Diazoniumsalz unter Bildung von Phenol. Tribromdiazoniumsulfat erzeugt aus primärem Propylalkohol nur Propylaldehyd neben Tribrombenzol, aus sekundärem Propylalkohol nur Aceton, aus Isoamylalkohol bei gewisser Vorsicht Isovaleraldehyd, andernfalls das obenerwähnte Kondensationsprodukt dieses Aldehyds. Obgleich also alle diese Alkohole zu Aldehyden oxydiert werden, wurde doch die Hoffnung getäuscht, das Glycerin durch Tribromdiazoniumsulfat in Glycerose überzuführen, auch bei thunlichster Beseitigung der schädlich wirkenden Säure bildeten sich neben Tribrombenzol nur Harze. Analog verlief die Reaktion zwischen Mannit und Tribromsalz.

Experimentelles.

A. Umsetzungen von gewöhnlichen Diazoniumsalzen mit Alkoholen.

Diazoniumchlorid und primärer Propylalkohol.

10 gr Diazoniumchlorid wurden mit 100 gr primärem Propylalkohol übergossen. Der Kolben war mit einem Rückflusskühler und durch diesen mit einer zum Teil mit Wasser gefüllten Peligotröhre verbunden, um etwa entweichenden Propylaldehyd aufzunehmen. Stickstoffentwicklung trat schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Die Reaktion wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt, wobei sich die Flüssigkeit bräunlich färbte. Hierauf wurde der nicht

in Reaktion getretene Propylalkohol abdestilliert, die ersten Tropfen des Destillats besonders aufgefangen und auf Aldehyd geprüft, jedoch ohne Erfolg. Ebensowenig war in dem Inhalt der Peligotröhre Aldehyd nachzuweisen. Der Rückstand wurde mit Natronlauge neutralisirt und mit Wasserdämpfen übergetrieben, bis das Destillat klar aus dem Kühler kam. Das alkoholische Destillat wurde ebenfalls mit Natronlauge neutralisiert und mit viel Wasser versetzt, worauf sich ein Öl abschied. Dasselbe wurde mit dem bei der Wasserdampfdestillation gewonnenen Öle vereinigt und nach dem Trocknen destilliert. Der grösste Teil ging zwischen 190—191^0 über; es war danach Propylphenyläther; von demselben wurden 5,0 gr erhalten also 50 $^0/_0$ der theoretischen Menge.

Diazoniumchlorid und sekundärer Propylalkohol.

Die Umsetzung von 2,5 gr Diazoniumchlorid mit 25 gr sek. Propylalkohol wurde wie oben ausgeführt. Nachdem die Reaktion vorüber war, wurden die ersten Tropfen des Destillats, da die Jodoformprobe wegen eventueller Anwesenheit von Propylalkohol nicht ausschlaggebend gewesen wäre, vermittelst alkalischer Nitroprussidnatrium-Lösung[1]) auf Aceton geprüft, jedoch ohne Erfolg. Dagegen ergab der ölige Rückstand bei der Destillation ein Öl vom Sdp. 176^0, das sich danach als sekundärer Propylphenyläther erwies. Von demselben wurden 1,1 gr

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 148, 150.

erhalten, also 44 %/0 der berechneten Ausbeute; doch blieb bei der Destillation ziemlich viel Harz zurück.

Diazoniumchlorid und Gährungsamylalkohol.

20,0 Diazoniumchlorid wurden mit 200 gr Gährungsamylalkohol versetzt. Die Stickstoffentwicklung trat schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und wurde bei 35⁰ schon ziemlich lebhaft, worauf die Temperatur von selbst bis auf etwa 60⁰ stieg. Nachdem die Reaktion auf dem Wasserbad zu Ende geführt worden war, hatte die Flüssigkeit eine braunrote Farbe angenommen. Isovaleraldehyd war weder in der vorgelegten Peligot-Röhre als solcher vorhanden, noch in den ersten Tropfen des Destillats nachzuweisen.

Beim Fraktionieren des mit Natriumkarbonat gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Öls ging gegen 80⁰ etwas Benzol über, dann gegen 131⁰ die grösste Menge des unveränderten Amylalkohols; aus dem folgenden, bis 200⁰ destillierenden Teil konnten durch mehrmaliges Fraktionieren 7 gr Phenylamylaether vom Sdp. 215—220⁰ (also etwa 30%/0 Ausbeute) erhalten werden.

Der bis 290⁰ übergehende dicke ölige Nachlauf siedete bei nochmaligem Fraktionieren zwischen 260-290⁰ und war das bekannte Kondensationsprodukt des Isovaleraldehyds von der Zusammensetzung $C_{20}H_{38}O_3$.

Im Kolben war ziemlich Harz zurückgeblieben.

Die Zersetzung ging also mit diesem höher molekularen Alkohol sowohl unter Bildung von Phenoläther als auch von kondensiertem Aldehyd vor sich.

Diazoniumchlorid und Benzylalkohol.

Als 5 gr. Diazoniumsalz mit 50 gr. Benzylalkohol übergossen wurden, trat die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur ein. Die nach vollendetem Umsatz braunrot gewordene Flüssigkeit wurde nach dem Neutralisieren durch Wasserdampf übergetrieben, wobei ausser viel Benzaldehyd in den späteren Destillaten geringe Mengen eines allmählich erstarrenden Oels erhalten wurden. Dieser Körper erwies sich nach dem Umkrystallisieren durch den Schmelzpunkt von 38—39° als Benzylphenyläther.

B. Umsetzungen von Tribromdiazoniumsalzen mit Alkoholen.

Tribromdiazoniumsulfat und primärer Propylalkohol.

10 gr Tribromsalz wurden mit 100 gr primärem Propylalkohol in der üblichen Weise reagieren gelassen. Obgleich in dem Rückstand neben Harz viel Tribrombenzol nachweisbar war, konnte doch der zu erwartende Propylaldehyd daraus durch Fraktionieren nicht abgeschieden und auch nur in Spuren durch fuchsinschweflige Säure nachgewiesen werden. Auch in der Peligot-Röhre waren nur sehr geringe Mengen desselben vorhanden.

Die Annahme, dass der primär gebildete Aldehyd im Kolben, wohl unter dem Einfluss der freiwerdenden Säure, bei dem anhaltenden Sieden unter Rückfluss verharzt worden sei, wurde dadurch bestätigt, dass beim vorsichtigen Erwärmen einer frisch angesetzten Portion in einem Kolben mit absteigendem Kühler

anfangs eine Flüssigkeit überdestillierte, welche durch ihren Siedepunkt und durch ihre starke Reduktionsfähigkeit gegen ammoniakalische Silberlösung als Propylaldehyd erkannt wurde.

Tribromdiazoniumsulfat und sekundärer Propylalkohol

reagierten ganz ähnlich. Bei der längeren Einwirkung am Rückflusskühler wurde auch hier starke Verharzung wahrgenommen, ohne dass sich Aceton deutlich nachweisen liess, wogegen auf die soeben beschriebene Weise in den sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernten Dämpfen das entstandene Aceton, bevor es sich kondensirt hatte, abdestilliert und aufgefangen werden konnte. Das Destillat erwies sich durch seinen Geruch und seine Violettfärbung mit ammoniakalischer Nitroprussidnatriumlösung als Aceton.

Im Harzrückstand wurde nur Tribrombenzol gefunden.

Tribromdiazoniumsulfat und Isoamylalkohol

verhielten sich ebenfalls ganz analog. Der sich besonders leicht kondensierende Iso-Valeraldehyd konnte bei der Umsetzung von 10 gr Diazoniumsalz mit 100 gr. obigen Alkohols nur bei sofortiger Entfernung aus dem Kolbeninhalt sowohl durch fuchsinschweflige Säure als auch durch die Silber-Reaktion nachgewiesen werden. Der im Kolben verbliebene Rückstand war beinahe vollständig verharzt.

Tribromdiazoniumsulfat und Benzylalkohol

lieferten dagegen ganz glatt Benzaldehyd und Tribrombenzol.

C. Diazoniumsalze und andere Alkohole.

Gewöhnliches Diazoniumchlorid und Glycerin.

10 gr Diazoniumchlorid wurden mit 100 gr entwässertem, im Vakuum destilliertem Glycerin übergossen, wobei sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff entwickelte. Die Reaktion wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. In dem gelb gewordenen Reaktionsprodukt konnte Glycerose nicht nachgewiesen werden. Nach dem Neutralisieren mit Sodalösung wurden Spuren eines indifferenten Öls mit Wasserdampf übergetrieben, der Kolbenrückstand von dem in geringer Menge gebildeten Harz durch Abfiltrieren befreit, auf dem Wasserbad konzentriert und mit Aether ausgeschüttelt. Bei dessen Verdunsten hinterblieb ein langsam erstarrendes Öl, das nach dem Abpressen in Benzol gelöst und durch Ligroin in weissen Nadeln vom Smp. 56^0 gefällt wurde. Dasselbe ist

Glycerinphenyläther[1])

$C_6H_5O.CH_2.CHOH.CH_2OH$.

0,1821 gr Substanz gaben 0,428 CO_2 und 0,1146 H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_3$ C 64,28 $^0/_0$ gefunden C 64,11 $^0/_0$

„ „ „ H 7,14 „ „ H 7,04 „.

Glycerinphenyläther löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether.

Diese Angaben sind deshalb hier erwähnt, weil der Glycerinphenyläther von Lindenmann[1]) zwar bereits (aus Phenylglycidäther) erhalten, aber nicht näher beschrieben worden ist.

---

[1]) Berl. Ber. 24, 2147.

Monobromglycerinphenyläther
$BrC_6H_4.OCH_2.CHOH.CH_2OH$

kann direkt aus dem Reaktionsgemisch zwischen Diazoniumsalz und Glycerin erhalten werden, wenn nach der Verdünnung mit Wasser Brom bis zur Sättigung durchgesaugt wird.

Alsdann krystallisiert nach längerem Stehen in der Kälte der Glycerin-Bromphenyläther in gelblichen Krusten aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol weiss werden, bei 81° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.
0,1393 gr, gaben 0,1054 Ag Br.
Berechnet für $C_9H_{11}O_3Br$ Br 32,39 %, gef. Br 32,20 %.

Diazoniumchlorid wurde durch Glycerin bei Gegenwart von Wasser überwiegend in Phenol und nur ganz untergeordnet in Glycerinphenyläther verwandelt. Glycerose war auch hierbei nicht nachzuweisen.

Diazoniumchlorid und Mannit.

Als 5 gr Diazoniumchlorid mit 50,0 gr Mannit und möglichst wenig Wasser erwärmt worden waren, war nur Phenol gebildet, der Mannit also nicht verändert worden. Bei Anwendung von Chloroform als Verdünnungsmittel trat selbst bei längerem Kochen keine Reaktion ein.

Diazoniumchlorid und Glucose

reagierten ebensowenig mit einander.

Tribromdiazoniumsulfat und Glycerin

reagieren nur langsam und stets unter reichlicher Harzbildung, gleichviel ob das Glycerin als solches

oder mit Wasser bezw. Eisessig verdünnt angewandt worden war. Erst nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad war kein Diazoniumsalz mehr nachweisbar. Das Filtrat wurde mit Tierkohle entfärbt und mit Fehling'scher Lösung auf Glycerinaldehyd geprüft, aber ohne Erfolg. Hierbei ist zu erwähnen, dass schon ganz geringe Mengen Tribromsalz Fehling'sche Lösung reducieren. weshalb bei der Probe darauf zu achten ist, dass dieses Salz vollständig zersetzt ist. Ausserdem gab die Lösung die für Glycerose charakterische Reaktion mit Phloroglucin nicht.

Ebensowenig war Tribromphenylglycerinäther nachzuweisen; der Rückstand enthielt ausser Harz nur Tribrombenzol.

Nicht mit einander reagieren endlich auch Tribromdiazoniumsalz und Mannit bezw. Glukose, und ebensowenig gewöhnliches Diazoniumsalz bezw. Tribromdiazoniumsalz und Benzoin.

Diazoniumchlorid und Ameisensäure

reagieren bei gelindem Erwärmen mit grosser Heftigkeit; als Produkt ergab sich bei der Wasserdampfdestillation nur Phenol. Die Umsetzung war also folgendermassen vor sich gegangen:

$$C_6H_5.N_2.Cl + HCOOH = C_6H_5.OH + N_2 + CO + HCl.$$

II.

Über Diazoniumfluoride.

Während Diazonium-Chloride, -Bromide und -Jodide längst bekannt sind, sind Diazoniumfluoride bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Das Fehlen derselben konnte entweder durch die schwierige Isolierung der festen Salze oder durch ihre Unbeständigkeit veranlasst sein. Thatsächlich ist beides in hohem Grade der Fall; dennoch gelang es nach verschiedenen vergeblichen Versuchen durch Diazotierung der Anilinsalze in Eisessiglösung bei Anwesenheit starker wässeriger Flusssäure bei etwa —15° mit Amylnitrit — selbstverständlich in Platin- oder Kautschukgefässen — durch Aether die festen Diazoniumfluoride auszufällen. Dieselben existieren stets nur in Form von sauren Fluoriden ($Ar.N_2.Fl, HFl$); die Versuche zur Darstellung neutraler Fluoride waren erfolglos und führten stets nur zu Diazoamidobenzol. Jedenfalls scheinen neutrale Fluoride wegen der Schwäche der Flusssäure ebensowenig in fester Form zu existieren wie z. B. Diazoniumacetate. Die sauren Diazoniumfluoride, die dem sauren Ammoniumfluorid und gewissen sauren Diazoniumchloriden[1]) (z. B. $Br_3C_6H_2.N_2.Cl.HCl.4H_2O$)

[1]) Berl. Ber. 30, 1156.

analog sind, reagieren stark sauer, sind sehr leicht löslich in Wasser und relativ um so beständiger, je mehr negative Gruppen der Benzolrest enthält. So ist das Fluorid $C_6H_5.N_2.Fl.HFl$ kaum, das Fluorid $BrC_6H_4.N_2Fl.HFl$ nur vorübergehend isolierbar, wogegen das tribromierte und das nitrierte Benzolsalz als krystallwasserhaltige Verbindungen:

$Br_3C_6H_2.N_2.Fl.HFl.2H_2O$ und $NO_2C_6H_4.N_2.Fl.2HFl.H_2O$

relativ stabil sind. Eigentümlich ist, dass diese sauren Diazoniumfluoride unter keinen Bedingungen in fluorierte Benzolderivate übergeführt werden konnten, dass also die für die festen Diazohaloide charakteristische Spaltung in Stickstoff und Halogenbenzole bei den Fluoriden niemals eintritt: ArN_2Fl gibt nicht $ArFl + N_2$. Bei der Zersetzung entstehen entweder fluorfreie Benzole oder, bei Anwesenheit von Wasser, Phenole. Endlich zeigen auch die bromierten Diazoniumfluoride nicht die für bromierte Diazoniumchloride nachgewiesene eigentümliche Atomwanderung. Während also z. B. Tribromdiazoniumchlorid sich in chlorierte Diazoniumbromide umlagert, geht Tribromdiazoniumfluorid nicht in Fluordiazoniumbromide über; es bleibt ganz unverändert.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch bestätigt, was bereits *P. Bamberg*[1]) gefunden hatte, dass nämlich auch Trijoddiazoniumchlorid nicht in chlorierte Diazoniumjodide bezw. deren Zersetzungsprodukte übergeht.

---

[1]) Dissert. Würzburg 1902.

Experimentelles.

Saures Diazoniumfluorid
$C_6H_5.N_2.Fl.HFl.$?

0,5 g frisch destilliertes Anilin werden in einer Platinschale mit 1,5 g Eisessig und 1,0 g 40 % iger Flusssäure gemischt und in einer Kältemischung mit Amylnitrit bis zum Eintritt der Jodkaliumstärkereaktion versetzt. Alsdann wird bei etwa —15° der gut gekühlten, schwach gelb gefärbten Lösung absoluter Aether bis zum Eintritt einer Fällung zugegeben. Das Diazoniumfluorid scheidet sich hiebei bisweilen bereits fest in Gestalt von Flocken, meist aber anfangs als gelbliches Öl ab, das erst durch Reiben fest wird und durch wiederholtes Dekantieren mit gekühltem Aether gereinigt werden kann. Das Fluorid bleibt in der Kältemischung farblos, wird aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort orangerot und später braun.

Beim Erhitzen verpufft es nur schwach: Es ist sehr zerfliesslich; die wässerige Lösung ist etwas beständiger als das feste Salz. Eine quantitative Bestimmung des Fluors war nicht möglich, einerseits wegen der ausserordentlichen Zersetzlichkeit des Salzes, andererseits wegen der Schwierigkeit, grössere Mengen zu erhalten; bei Anwendung von mehr Ausgangsmaterial ging die Ausbeute um so stärker zurück. Somit wurde seine Natur als saures Diazoniumfluorid nur qualitativ durch die stark saure Reaktion, die Bildung von Calciumfluorid durch Kalksalze und die Kuppelung mit β-Naphtol nachgewiesen.

Saures p-Brombenzoldiazoniumfluorid

$BrC_6H_4.N_2.Fl.HFl.$?

wird in genau derselben Weise aus p-Bromanilin erhalten, erstarrt ebenfalls schwer und zeigt auch im übrigen dasselbe Verhalten.

Beim Kochen mit Wasser, aber auch beim Zersetzen mit feuchtem Kupferpulver bildet sich nur p-Bromphenol.

Saures Tribrombenzoldiazoniumfluorid

$Br_3C_6H_2.N_2.Fl.HFl + 2H_2O$

ist verhältnismässig leichter nach derselben Vorschrift aus 0,5 g Tribromanilin bei — 15° darzustellen und zu reinigen; es hält sich nach raschem Abpressen auf Fliesspapier einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gewichtskonstant und konnte daher analysiert werden. Der Stickstoff wurde durch Kuppelung mit β-Naphtol als Azofarbstoff bestimmt; das Fluor dadurch, dass die organische Substanz im Silbertiegel mit Soda und Salpeter zerstört und dann das Fluor als Fluorcalcium gewogen wurde.

0,2025 g Substanz gaben mit β-Naphtol gekuppelt. 0,2371 Farbstoff.

0,3901 g Substanz gaben 0,0753 $CaFl_2$.

Berechnet für $C_6H_2Br_3.N_2.Fl.HFl.2H_2O$.

„ „ N 6,71 % gefunden N 6,76 %.

„ „ Fl 9,11 % „ Fl 9,18 %.

Das trockene Salz ist wenig explosiv, es zersetzt sich in wässeriger Lösung erst nach längerem Kochen vollständig, wobei sich ausser Harz etwas Tribrom-

benzol bildet, gibt beim Erwärmen mit Aethylalkohol unter heftiger Stickstoffentwicklung Aldehyd und Tribrombenzol und beim Hinzufügen einer salzsauren Kupferchlorürlösung Monochlortribrombenzol vom Smp. 80—82°.

Auch durch Berührung mit gut wirksamer Kupferpaste entsteht nur Tribrombenzol, selbst bei Gegenwart von überschüssiger Flusssäure bildet sich kein fluoriertes Benzol. Auch verschiedene andere Versuche zeigten, dass Fluor unter keinen Umständen in den Kern tritt.

Um festzustellen, ob etwa aus Tribromdiazoniumfluorid durch Halogenwanderung fluoriertes Diazoniumbromid (bezw. dessen Zersetzungsprodukte) entstehen, wurde das Salz mit absolutem Alkohol und Flusssäure 2—3 Tage lang bei niedriger Temperatur stehen gelassen und dann in wässeriger Lösung auf Bromjonen untersucht, jedoch ohne Erfolg. Auch nachdem das Diazoniumsalz durch Kochen mit Alkohol zerstört worden war, liess sich nur Tribrombenzol nachweisen. Selbst die spontane Zersetzung des festen Salzes führte nicht zu Tribromfluorbenzol. Beim Stehen im Exsikkator wurde es erst gelb, schliesslich dunkelbraun; nach etwa sechs Wochen waren in dem in Wasser unlöslichen Teil ausser Harz nur eine geringe Menge Tribrombenzol, aber kein fluorhaltiges Produkt nachzuweisen.

Saures p-Nitrobenzoldiazoniumfluorid

$NO_2C_6H_4.N_2.Fl.2HFl + H_2O$.

0,5 gr p-Nitranilin werden fein zerrieben und in der oben beschriebenen Weise diazotiert. Auf Zusatz

von stark gekühltem Aether scheidet sich eine rein weisse, flockige Masse ab, die durch wiederholtes Dekantieren mit Aether gereinigt wird.

0,1625 gr Substanz gaben 0,0849 $CaFl_2$.
0,1039 „ „ „ 0,1308 Farbstoff.

Berechnet für $NO_2C_6H_4.N_2.Fl.2HFl.H_2O$.
„ „ Fl 25,69 % gefunden Fl 25,12 %.
„ „ N 12,43 % „ N 12,03 %.

Das Salz färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald gelb, später braun und ist dann in Wasser nur noch teilweise löslich. Im Exsikkator verliert es unter starker Verharzung allmählich Stickstoff. In wässriger Lösung gibt es nach längerem Kochen p-Nitrophenol, beim Erhitzen mit Alkohol Nitrobenzol, auf Zusatz einer salzsauren Kupferchlorürlösung p-Nitrochlorbenzol und bei Berührung mit feuchtem Kupferpulver p-Nitrophenol, — also ebenfalls nie ein Fluorbenzolderivat.

Im Anschluss an das Vorhergehende mögen noch einige Versuche über Trijodanilin und Trijodbenzoldiazoniumchlorid erwähnt sein.

Symmetrisches Trijodanilin.

Da mir die Darstellung desselben trotz mehrfacher Versuche nach *P. Bamberg's* Vorschrift[1]) und auch in Eisessiglösung[2]) nicht gelang, habe ich die Vorschrift[3]) von *Michael* und *Norton*, jedoch in einfacherer Weise und mit besserer Ausbeute, folgendermassen abgeändert. 7,5 gr Anilin wurden mit einem

---

[1]) Dissert. Würzburg 1902.
[2]) Willgerodt, Berl. Ber. 34, 3343.
[3]) Berl. Ber. 11, 111.

grossen Überschuss konzentrierter (36%iger) Salzsäure versetzt und mit einer konzentrierten salzsauren Lösung von mehr als der berechneten Menge Einfach Chlorjod (42 gr) langsam vereinigt. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen dunkelgrauen Flocken wurden aus viel siedendem Eisessig umkrystallisiert und ergaben rund 40% der berechneten Menge (15 gr) Trijodanilin v. Smp. 185°.

Durch Diazotieren des Trijodanilins nach *Bamberg's*[1]) Vorschrift entstand Trijoddiazoniumchlorid mit allen von diesem Autor bereits angegebenen Eigenschaften.

Dass das Salz keine Fähigkeit zum Austausch der Halogenatome besitzt, wurde ebenfals bestätigt und zwar durch folgenden Versuch. 3,0 gr Trijodanilin wurden in Aether suspendiert, nach dem Sättigen mit Salzsäuregas mit Amylnitrit versetzt und in der Schüttelmaschine so lange digeriert, bis nur noch wenig festes Salz vorhanden war. Dafür hinterblieb beim Verdunstenlassen des Aethers eine krystallinische Masse, die nach dem Umkrystallisieren bei 125° schmolz, also aus Chlortrijodbenzol bestand. Dadurch zeigt sich, dass sich das gebildete Trijoddiazoniumchlorid glatt als solches zersetzt hat:

$$C_6H_2J_3.N_2.Cl = C_6H_2J_3Cl + N_2.$$

ohne dass, trotz des Überschusses der Salzsäure, Jodatome im Benzolring durch Chlor substituiert worden waren; denn in diesem Falle hätte — bei dem grossen Ueberschusse von Salzsäure — ein chlorreicheres und jodärmeres Halogenenzol entstehen müssen.

---

[1]) Dissert. Würzburg 1902.

III,

Zur Reduktion von Diazoverbindungen.

A.

Die Einwirkung von Zinnchlorür auf Diazonium-Salze

führt bekanntlich zu Hydrazinsalzen[1]) und zwar auch bei verschiedenen negativ substituierten Salzen.[2]) Noch nicht bekannt ist es aber, dass Tribromdiazoniumsalze insofern eine Ausnahme machen, als sie in neutraler wässriger Lösung schon bei 0° durch eine möglichst schwach salzsaure Zinnchlorürlösung unter Stickstoffentwicklung glatt zu Tribrombenzol vom Smp. 119° reduciert werden und nur bei Anwesenheit überschüssiger Säure Tribromphenylhydrazin ergeben

B.

Einwirkung von alkalischer Stannolösung und von Phenylhydrazin auf Diazotate.

Bei der Reduktion einer Normaldiazotatlösung durch alkalische Zinnchlorürlösung entsteht nach *Friedlaender*[3]) in erster Linie Benzol, nach *Bamberger*[4]) daneben auch noch Phenylhydrazin und verschiedene andere Produkte.

---

[1]) Meyer u. Lecco. Berl. Ber. 16, 2976.
[2]) A. Neufeld, Ann. Chem. 248, 94, 96.
[3]) Berl. Ber. 22, 587.
[4]) Berl. Ber. 26, 497.

Diese auffallende Reaktion lud deshalb zu einem näheren Studium ein, weil die Antidiazotate, die sich doch bei fast allen chemischen Reaktionen z. B. gegen Natriumamalgam, Benzoylchlorid u. s. w. wie die Syndiazotate verhalten, schon zufolge früherer Versuche[1]) von Prof. *Hantzsch* durch Alkalistannite nicht zu Benzolen reduciert werden. In der Tat werden die Antidiazotate durch alkalische Stannolösung nicht verändert; eine Ausnahme macht auch hier wieder nur das Tribrombenzolsalz $Br_3C_6H_2.N_2.ONa$, welches analog den Syndiazotaten, Tribrombenzol gibt; allerdings erst beim Erwärmen, während die Synsalze schon bei tiefer Temperatur reagieren. Immerhin bleibt als einziger erheblicher chemischer Unterschied zwischen isomeren Diazotaten deren verschiedenes Verhalten gegen alkalische Zinnoxydullösung bestehen. Um so mehr wird es aber gerade deshalb wahrscheinlich, dass diese Reducierbarkeit einer „normalen“ Diazolösung garnicht dem Syndiazotat bezw. dessen Jonen, sondern dem in jeder normalen Diazolösung bis zu einem gewissen Grade vorhandenen Diazoniumhydrat oder dessen Hydratisierungsprodukt

zukomme; denn eine normale Diazolösung stellt bekanntlich ein von der Verdünnung bezw. dem Natrongehalt abhängiges Gleichgewicht folgender Stoffe dar:

---

[1]) Berl. Ber. 30, 343.

$$\begin{matrix} \text{Ar.N} \\ \| \\ \text{NaO.N} \end{matrix} \;\rightleftharpoons\; \begin{matrix} \text{Ar.N} \\ \| \\ \text{HO.N} \end{matrix} \;\rightleftharpoons\; \left[\begin{matrix} \text{Ar.N.OH} \\ | \\ \text{HO.N.H} \end{matrix}\right] \;\rightleftharpoons\; \begin{matrix} \text{Ar.N.OH} \\ ||| \\ \text{N} \end{matrix}$$

Somit wäre hiernach die in einer normalen Diazolösung durch Stannolösung reducierbare Substanz nicht das Diazotat, sondern entweder das Diazoniumhydrat in dissoziiertem oder undissoziiertem Zustande oder auch dessen hydratisches Additionsprodukt.

Mit dieser Auffassung stimmt es überein, dass, wie inzwischen auch *A. Eibner*[1]) gefunden und im Einverständnis von Prof. *Hantzsch* bereits publiziert hat, aus normaler Diazotatlösung durch alkalische Zinnoxydullösung primär Hydrazine entstehen; da nun auch saure Zinnoxydullösung aus Diazoniumsalzen ganz analog Phenylhydrazinsalze erzeugt, so wird das gleiche Reduktionsprodukt (Phenylhydrazin) wohl auch in alkalischer Lösung, also in einer „normalen Diazolösung“ aus einer Diazoniumverbindung und nicht aus einer Diazoverbindung hervorgehen. Man hat also in saurer Lösung:

$$\begin{matrix} \text{Ar} \\ \text{X} \end{matrix}\!\!>\!\text{N}\equiv\text{N}(+\text{SnCl}_2) \rightarrow \text{Ar.NH.NH}_2\text{,HCl}$$

und daher wohl auch in alkalischer Lösung (primär)

$$\begin{matrix} \text{Ar} \\ \text{HO} \end{matrix}\!\!>\!\text{N}\equiv\text{N}\,(+\text{SnO}) \rightarrow \text{Ar.NH.NH}_2.$$

Die Bildung des Benzols ist sekundär; das primär entstandene Phenylhydrazin reagiert, was auch *Eibner* schon gefunden hat, mit der alkalischen

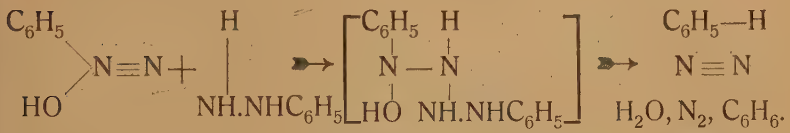
---

[1]) Berl. Ber. 36, 815.

Diazolösnng unter Bildung von Benzol im Sinne folgender empirischer Formulierung:

$$C_6H_5N_2H_3 + C_6H_5.N_2.OH = 2C_6H_6 + 2N_2 + H_2O.$$

Hiebei wird aber ebenfalls nicht durch Wechselwirkung von Diazotat mit Phenylhydrazin Benzol entstehen,[1]) sondern es werden, da Antidiazotate nicht mit Phenylhydrazin reagieren, auch die Syndiazotate als solche indifferent sein. Vielmehr wird auch hier das in der Normaldiazotatlösung vorhandene (und beim Verschwinden immer wieder nachgebildete) Diazoniumhydrat (oder dessen Hydrat) der wahre Träger der Reaktion sein. Vielleicht tritt dasselbe mit dem Phenylhydrazin primär zu einem Additionsprodukt zusammen, das spontan in Wasser, Stickstoff und Benzol zerfällt:



Da der Verlauf dieser Reaktion schon von *Eibner* ausführlich beschrieben worden ist, seien hier die (meist analogen) Resultate nur kurz wiedergegeben.

Alkalische Zinnoxydullösung ergab aus Normaldiazotatlösung ($C_6H_5.N_2.Cl + n\,NaOH$) im Kältegemisch viel Benzol und nur wenig Phenylhydrazin, das vermittelst *Fehling*scher Lösung nachgewiesen wurde; aus der analogen p-Brom-Diazotatlösung entstand dagegen unter gleichen Bedingungen viel p-Br-Phenylhydrazin vom Smp. 106^0 und nur sehr wenig Brombenzol; letzteres tritt in nachweisbarer Menge nur auf, wenn

---

[1]) Eibner, Berl. Ber. 36, 815.

man die gemischten Lösungen sofort erwärmt. Die Antidiazotate $C_6H_5N_2ONa$ und $BrC_6H_4N_2ONa$ reagierten unter denselben Umständen nicht mit alkalischer Stannolösung; selbst bei stärkerem längeren Erhitzen war weder Stickstoffentwicklung noch Hydrazinbildung zu konstatieren. Beim Versetzen einer Lösung von Tribrombenzoldiazotat mit alkalischer Zinnchlorürlösung ist in der Kälte keine Einwirkung zu beobachten, dagegen scheidet sich beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung Tribrombenzol vom Smp. 119° ab.

Phenylhydrazin ergab aus gewöhnlicher Normaldiazotatlösung beim Durchschütteln mit Eiswasser und auch im Kältegemisch unter stürmischer Stickstoffentwicklung viel Benzol (aus 5 gr diazotiertem Anilin und 6 gr Phenylhydrazin etwa 3 gr Benzol) und etwas Diazohydrazid.[1]) Das Diazohydrazid war als halbfeste Masse mechanisch abtrennbar, wurde abgepresst, mit Aether gewaschen und schmolz dann bei 71°. Bei der Dampfdestillation wurde nach Übertreiben des Benzols und einer sehr geringen Menge Anilin neben viel Harz etwas durch Umkrystallisieren rein erhaltenes Diphenyl vom Smp. 71° nachgewiesen. Der Versuch, das einmal gebildete Hydrazid in Stickstoff und Benzol zu spalten ($ArN:N.NH.NHR \rightarrow 2ArH + 2N_2$) war erfolglos.

Aus normaler Parabromlösung und Phenylhydrazin wurde unter den gleichen Bedingungen als Hauptprodukt Brombenzol nachgewiesen.

Die Antidiazotate (gewöhnliches und Parabromsalz) erwiesen sich gegen Phenylhydrazin — auch bei

---

[1]) A. Wohl, Berl. Ber. 26, 1587.

höherer Temperatur — ebenso indifferent, wie gegen alkalische Stannolösung; nur das Tribromderivat zeigt dasselbe Verhalten wie gegen alkalische Stannolösung: seine Lösung wird durch Phenylhydrazin, ähnlich einer normalen Diazolösung, in den Kohlenwasserstoff ($C_6H_3Br_3$) verwandelt, allerdings erst beim Erwärmen, während Normaldiazolösungen schon unter 0^0 reagieren.

C.

Die Einwirkung von gewöhnlichem Hydrazin und von Hydroxylamin

ist dagegen energischer; denn es werden hiedurch sowohl Normal- als auch Anti-Diazolösungen zu Kohlenwasserstoffen reduziert. Beim Versetzen einer stark alkalischen normalen Diazolösung mit der berechneten Menge Hydrazinsulfat begann sich bereits unter 0^0 heftig Stickstoffs zu entwickeln. Nach halbstündigem Stehenlassen wurde durch Wasserdampf viel Benzol übergetrieben, während etwas Harz zurückblieb. Bei den Antiverbindungen geht dieselbe Reduktion erst bei höherer Temperatur und ziemlich langsam vor sich; aber auch hier entstehen die entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Als Nebenprodukt ist in beiden Fällen auch etwas Ammoniak nachzuweisen. Dem Hydroxylamin gegenüber verhalten sich stark alkalische Diazolösungen ganz analog: sie werden ausschliesslich zu den betreffenden Kohlenwasserstoffen reduziert und die Synsalze ebenfalls viel rascher als die Antisalze.

Die Reduktion von Syn- und Anti-Benzaldoxim, welche analog der Reduktion der Syn- und Antidiazotate möglich schien, gelingt weder durch alkalische Zinnchlorürlösung noch durch Hydrazin oder Hydro-

xylamin. Die Oximsalze $C_6H_5.CH:N.ONa$ bleiben völlig unverändert.

Zur Oxydation von Phenylhydrazin zu Diazoverbindungen.

Phenylhydrazin wird bekanntlich durch gefälltes gelbes Quecksilberoxyd in saurer Lösung hauptsächlich zu Diazoniumsalz, in alkalischer Lösung unter heftiger Stickstoffentwicklung hauptsächlich zu Benzol oxydiert[1]). Nach den obigen Resultaten, wonach die Reduktion von Normaldiazotatlösung zu Benzol auf einer Wechselwirkung zwischen dem gebildeten Hydrazin und dem unveränderten normalen Diazohydrat beruht, war auch das Umgekehrte wahrscheinlich: dass also die Oxydation von Phenylhydrazin zu Benzol auf derselben Wechselwirkung beruht. Danach sollten also aus Hydrazinen durch Oxydation mit Quecksilberoxyd auch in alkalischer Lösung primär normale Diazolösungen entstehen. In der That konnten dieselben nachgewiesen werden, freilich nur in kleiner Menge und nur indirekt; da sie durch die eben erwähnte Umsetzung mit dem unveränderten Phenylhydrazin zu Benzol sehr rasch zerstört werden, liessen sich die gebildeten Diazoverbindungen nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von β-Naphtol als Azofarbstoffe fixieren. Aus der auch in stark alkalischer Lösung sofort eintretenden Kuppelung folgt ferner, dass hierbei Syndiazotate oder wohl primär „normales Diazohydrat“ (Gemisch von Diazoniumhydrat und Syndiazohydrat) entsteht. Somit dürfte die Oxydation des

---

[1]) E. Fischer, Annal. Chem. 190, 98.

Phenylhydrazins zu Benzol folgendermassen verlaufen:

$$C_6H_5.N_2H_3 \xrightarrow{HgO,} C_6H_5.N_2.OH,$$

$$C_6H_5.N_2H_3 + C_6H_5.N_2.OH = 2C_6H_6 + H_2O + 2N_2,$$

wobei natürlich noch mehrere Zwischenphasen möglich, ja sogar wahrscheinlich sind.

Dass gewöhnliches Phenylhydrazin durch gelbes Quecksilberoxyd primär in Normaldiazohydrat übergeht, zeigt sich bei Anwesenheit von alkalischer β-Naphtol-Lösung folgendermassen. Einige Tropfen Phenylhydrazin wurden bei 0° mit schwach alkalischer β-Naphtollösung und gelbem Quecksilberoxyd geschüttelt, wobei eine Stickstoffentwicklung auch bei noch tieferer Temperatur nicht zu vermeiden war. Wurde nach beendigter Reaktion der durch das ausgeschiedene Quecksilber schwärzlich aussehende feste Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst, so blieben etwas verharzte rote Flocken von Benzol-azo-β-Naphtol zurück. p-Brom-Phenylhydrazin reagiert unter denselben Bedingungen etwas glatter; es entwickelt sich weniger Stickstoff und es wird etwas mehr Farbstoff gebildet, der sich durch seinen Schmelzpunkt von 172—173° als p-Brombenzolazo-β-Naphtol erwies. Zwischen Tribromphenylhydrazin und gelbem Quecksilberoxyd findet aber unter diesen Bedingungen keine Wechselwirkung statt, da — selbst beim Erwärmen — das Oxyd seine gelbe Farbe nicht verliert. Phenylhydrazinsulfonsaures Kalium liefert dagegen auf dieselbe Weise nicht nur das gewöhnliche Antidiazosulfonat, sondern, wenn auch nur in geringen Mengen, das ebenfalls durch den Azofarbstoff nachgewiesene labile Syndiazosulfonat.

Wahrscheinlich entstehen also auch hier, entsprechend *Ostwald*'s Anschauungen, primär stets die labilen, unbeständigen Formen, also hier die Synsulfonate, die sich erst sekundär, wenn auch äusserst rasch, zu den Antisulfonaten isomerisieren.

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5N.H & & C_6H_5.N & & C_6H_5.N \\ | & \rightarrow & \| & \rightarrow & \| \\ SO_3K.N.H & & SO_3K.N & & N.SO_3K \end{array}$$

Über die Einwirkung von Kaliumtrijodid auf p-Nitroantidiazotat

lagen einige Beobachtungen von Professor *Hantzsch* vor, wonach hiebei in eiskalter Lösung ein gelber flockiger Niederschlag entsteht, der indess nicht genau untersucht worden war. Nach meinen Versuchen bildet sich derselbe Körper auch bei Einwirkung von freiem Jod auf eine Lösung des p-Nitroantidiazotats, jedoch aus p-Nitrophenylnitrosamin weder durch Kaliumtrijodid noch durch Einwirkung von freiem Jod. Man erhält ihn am besten nach folgender Vorschrift: Man löst 0,5 gr Diazotat und 0.1 gr kohlensaures Kalium in 20 gr kalten Wassers und setzt eine Lösung von 0,31 gr Jod und 0,6 gr Jodkalium in 8,5 gr Wasser bei 0^0 auf einmal hinzu, saugt die eigelbe Masse sofort ab, wäscht mit eiskaltem Wasser, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Jod mehr gibt, presst scharf ab und trocknet rasch im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz. Da der Körper sich leicht zersetzt und auch wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht umkrystallisiert werden konnte, wurde jede Analyse mit frisch bereitetem Material ausgeführt. Er enthält Jod, Kalium und Stickstoff.

Das Jod konnte bei seiner Löslichkeit in Natriumthiosulfat durch Zurücktritieren mit Jodlösung volumetrisch bestimmt werden; der Stickstoff wurde als β-Naphtol-Farbstoff bestimmt, nachdem der Niederschlag durch Lösen in Salzsäure in das Diazoniumsalz verwandelt worden war.

Die Analysen entsprachen annähernd der Formel $(3NO_2C_6H_4.N_2.OH, NO_2C_6H_4.N_2.OK, KJ_3)$.

0,1069 gr Substanz in 5 ccm $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$ gelöst, erforderten zur Rücktitrierung 2,2 ccm $^1/_{10}$ n. Jod. Entspricht 2,8 $^1/_{10}$ n. Jod = 33,27 % J.

0,2810 gr Substanz in 10 ccm $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$ gelöst erforderten zur Rücktitrierung 2,6 ccm $^1/_{10}$ n. Jod. Entspricht 7,4 ccm $^1/_{10}$ n. Jod = 33,44 % J.

0,2207 gr Substanz in 6 ccm $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$ gelöst erforderten zur Rücktitrierung 0,2 $^1/_{10}$ n. Jod. Entspricht 5,8 ccm $^1/_{10}$ n. Jod = 33,37 % J.

0,2518 gr Substanz gaben 0,0323 K_2SO_4 = 5,76 % K.
0,2061 gr Substanz gaben 0,0268 K_2SO_4 = 5,84 % K.

0,2402 gr Substanz gaben 0,2086 Farbstoff = 8,30 % N.
0,2300 gr Substanz gaben 0,2100 Farbstoff = 8,72 % N.

Für $(3NO_2C_6H_4.N_2.OH, NO_2C_6H_4.N_2.OK, KJ_3)$

Berechnet	J	33,84 %	Gefunden	J	33,44 %
„	K	6,92 „	„	K	5,84 „
„	N	9,95 „	„	N	8,72 „.

Trotz der wenig scharf stimmenden Analyse ist eine andere einfache Formel aus den Daten nicht zu berechnen. Auch ist zu bedenken, dass die Substanz nicht gereinigt werden konnte und sich leicht verändert. Sie scheidet schon im Exsikkator rasch Jod

ab und wird auch am Licht rasch braun. Sie löst sich schwer in Wasser, etwas besser in Alkohol und sehr leicht in Aceton, kann aber aus letzterem nicht umkrystallisiert werden, sondern wird unter Abscheidung von Jod völlig verharzt. Durch Säuren wird sie zu Nitrodiazoniumsalzen, durch Alkalien zu Nitroantidiazotat gelöst, welch letzteres aus konzentrierter Lösung auskrystallisiert, während beim Ansäuren Jod in Freiheit gesetzt wird.

Die jodhaltige Mutterlauge, die bei der Darstellung des Körpers erhalten wurde, scheidet auf Zusatz von schwefliger Säure einen krystallinischen Niederschlag ab; dieser entsteht auch, wenn die Flüssigkeit, nach Entfernung des Jods mit Quecksilber, durch Essigsäure angesäuert wird. Derselbe erwies sich als p-Nitroantidiazohydrat.

Andere Antidiazotate geben keine, oder höchstens noch zersetzlichere Fällungen mit Kaliumtrijodid.

Lebenslauf.

Ich, Richard Vock, Sohn des Apothekers Wilhelm Vock und dessen Ehefrau Marie, geb. Scheurlen, geboren am 4. Mai 1876 zu Stuttgart, protestantischer Confession, besuchte das Kgl. Karlsgymnasium daselbst; letzteres verliess ich bei der Versetzung nach Ober-Sekunda im Herbst 1892, um mich dem Apothekerfache zuzuwenden. Nach Beendigung meiner Lehrzeit legte ich im September 1895 das Gehilfenexamen vor der Medizinalbehörde zu Stuttgart ab. Während meiner dreijährigen Servierzeit als Gehilfe war ich im In- und Auslande thätig. Im Herbst 1898 siedelte ich nach der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart über, woselbst ich am 2. Juni 1900 den Approbationsschein als Apotheker mit Note I erhielt; alsdann widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Würzburg, woselbst ich als Schüler des Herrn Professor Dr. Hantzsch eine selbstständige Untersuchung ausführte.

Meine Lehrer in Stuttgart waren: Die Herren Professoren Fünfstück, Hell, Kehrer, Koch und Schmidt; in Würzburg die Herren Professoren Hantzsch, Kraus, Medicus, Tafel und Wien.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern an dieser Stelle meinen bleibenden Dank auszusprechen.